Evaluation de l'exposition par inhalation de salariés du décolletage au chrome hexavalent
Postes électro-bavurage

J.S. BARBOTIN, Hygiéniste du Travail & Toxicologue
Dr M. VELLAY, Médecin du Travail

SMST Dauphiné-Savoie, 15/03/2013

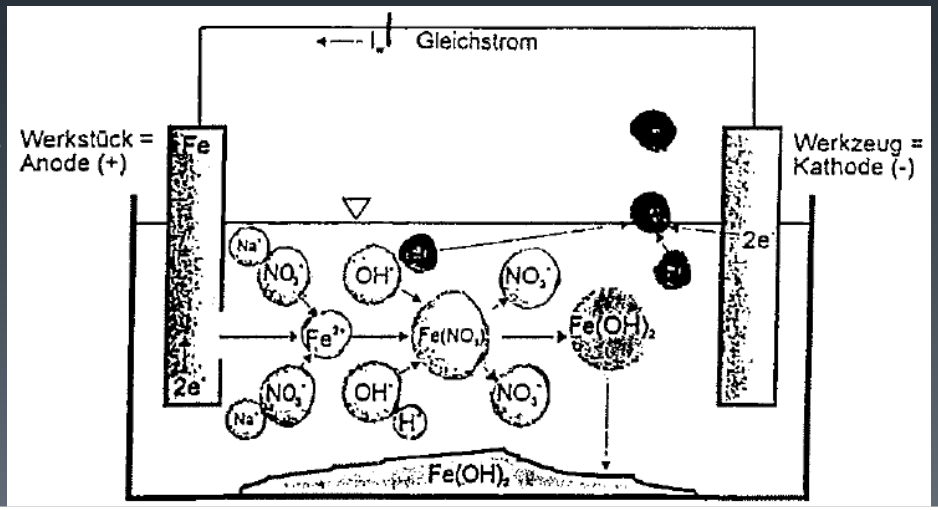
Postes électro-bavurage

- Poste n°1
  - Un opérateur / équipe
  - 6 heures / j – 2x8
  - + Brossage en parallèle
- Poste n°2
  - Un opérateur
  - 3 heures / j
- Poste n°3
  - Un opérateur
  - 6 heures / j – 1x8
  - + Lavage/huilage en parallèle
- Pièces à usiner
  - Pièces en inox (Cr + Ni)
  - Teneur en chrome ≈ 20 % (m/m)
  - Teneur en nickel : ≈ 10 % (m/m)

Postes électro-bavurage

- 3 Machines électro-bavurage
- Machine
  - Fabrication 2005
  - Solution aqueuse de $NaNO_3$ à 10,5/12 % - bain électrolyte
  - Acide nitrique HNO_3 20-65 % : ajustage pH
  - Filtration du bain
  - Aspiration individuelle – recyclage permanent / filtre synthétique
  - Rideau en plastique devant chambre d'électrolyse
  - Bain de rinçage H_2O des pièces devant machine

Pièce à usinée = Anode



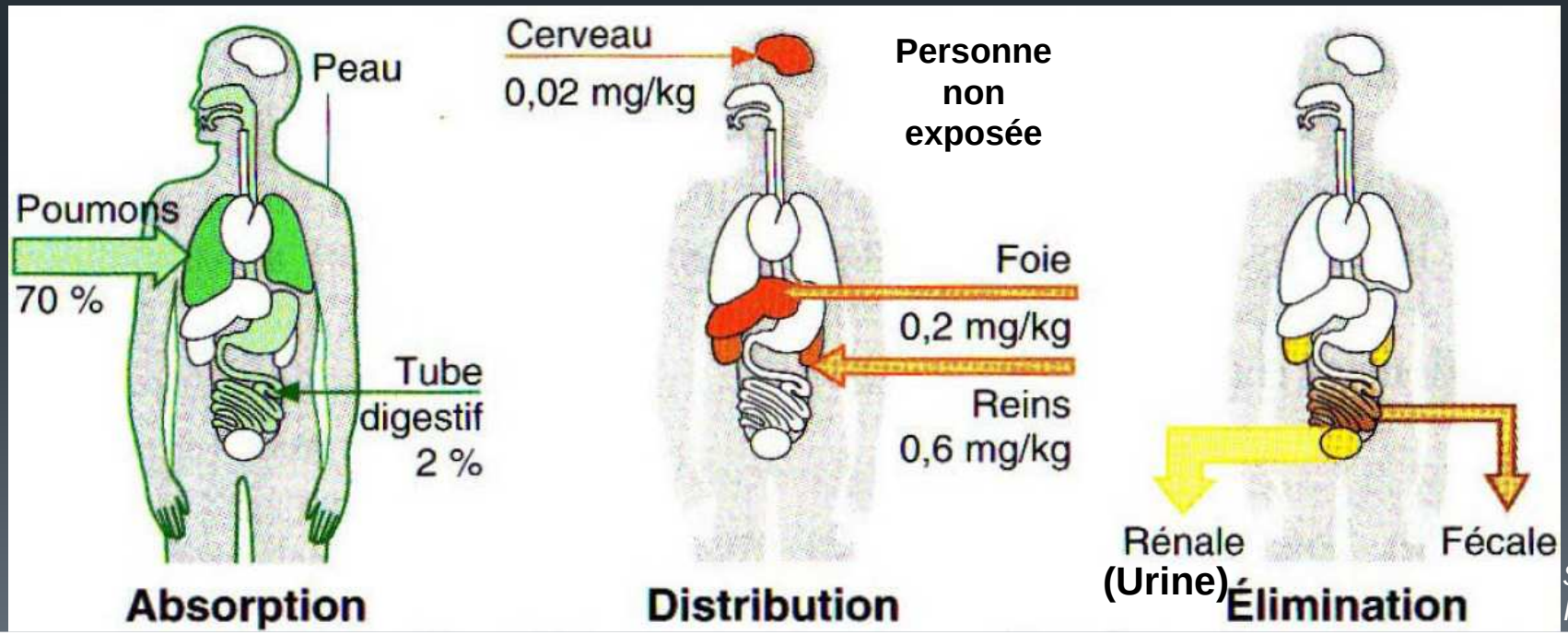
Outil = Cathode

Source :
Extrait du manuel d'utilisation

Métabolisme du chrome VI (Cr)

- Absorption selon espèce chimique :
  - Poumons, par inhalation
  - Peau, par voie cutanée
  - Tube digestif, voie orale

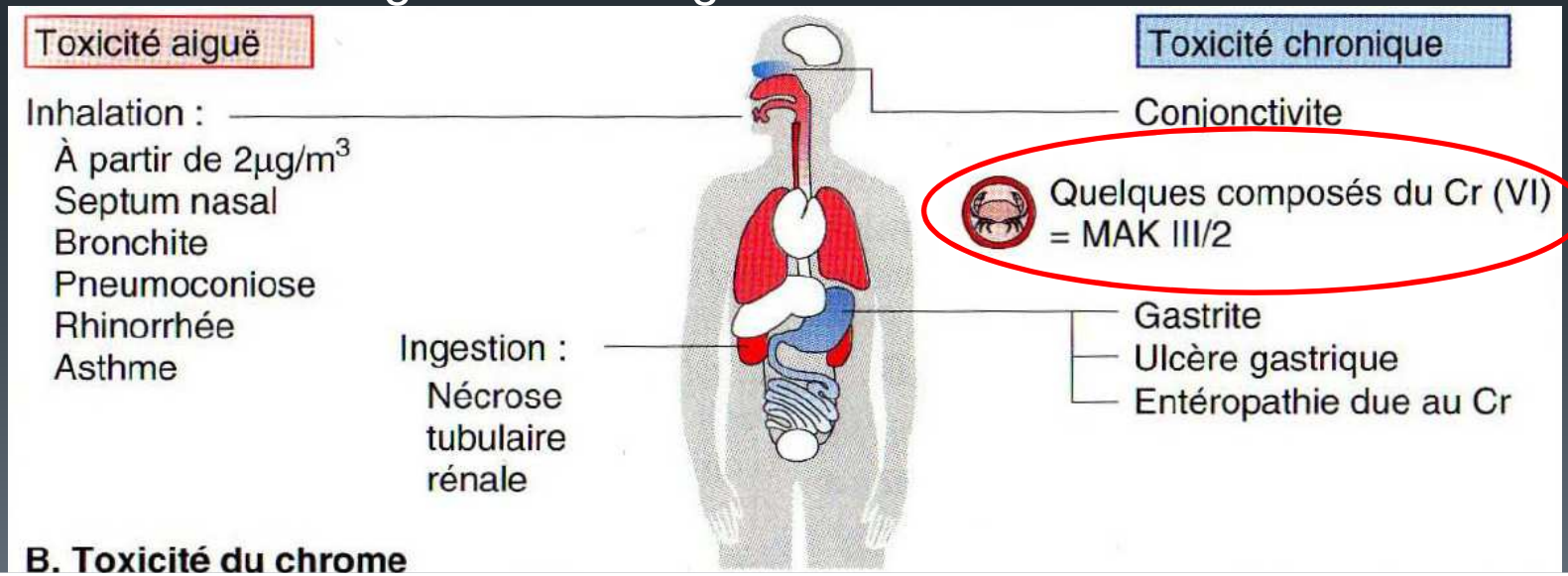
} Milieu professionnel



Source : REICHL

Toxicité générale du Cr (VI)

- Toxicité aiguë
  - Irritation nasale (1,3 µg/m^3)
  - Perforation nasale (10 µg/m^3)
  - Bronchite, asthme
- Toxicité chronique
  - Irritation cutanée, ulcération de la peau, eczéma de contact, conjonctivite
  - Irritation des voies respiratoires, rhinite, sinusite...
- Effets cancérogène et mutagène



Source : REICHL

Toxicité : effet cancérogène

- CIRC : Cancérogène pour l'homme catégorie 1
- UE : Cancérogène catégories 1 ou 2 selon espèces chimiques
- CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique)
- Cancérogène : substance avec effet sans seuil
- Cancers :
  - Cavités sino-nasales
  - Poumons
  - Bronches
  - Trachée

VLEP

- Applicable à l'atmosphère
- VLEP-8h
  - Valeur applicable au 1er juillet 2014 : 1 µg/m^3
  - Décret n°2012-746 du 9 mai 2012 :
    - VLRC : statut réglementaire contraignant
    - Mention peau : possibilité d'une pénétration cutanée importante
  - Valeur avant décret : 50 µg/m^3
- VLEP atm. : Ne protègent pas du risque cancérogène !

Substance(s)	TLV (TWA*) en mg/m3	Commentaires
Chromate de calcium, en Cr	0,001	Suspicion de cancérogénicité
Traitement du minerai de chromite (chromate), en Cr	0,05	Cancérogénicité confirmée
Chrome, et composés minéraux, en Cr		
Cr métal & composés de Cr(III)	0,5	Allergènes ; pas de cancérogénicité connue
Composés hydrosolubles de Cr(VI)	0,05	Cancérogènes confirmés
Composés insolubles de Cr(VI)	0,01	Cancérogènes confirmés ; allergènes
Chromate de plomb, en Cr	0,012	Suspicion de cancérogénicité
Chromate de strontium, en Cr	0,0005	Suspicion de cancérogénicité
Chromate de zinc, en Cr	0,01	Cancérogène confirmé

* moyenne pondérée sur 8 heures

Source :
INRS ND 2209, 2004
Tabl. VLEP ACGIH

Matériels et méthodes

- Matériels :
  - Pompes Gilian 5000 : débit 2 L/min
  - Cassette fermée 37 mm quartz prétraitée
  - DustTrak DRX, compteur optique de particules
- Norme X43-257 atmosphère des lieux de travail
- Fiche MetroPol INRS n°84
  - Dosage du Cr VI soluble
  - Dosage du Cr VI insoluble
  - Dosage du Cr VI total = Cr VI (soluble + insoluble)
- Prélèvement atmosphérique individuel : 3 à 4 heures
- 3 GEH (Groupe d'Exposition Homogène)
- Dosages réalisés par Toxilabo
- Mesures des concentrations de poussières (Fractions 100, 10, 4, 2,5, 1 µm) / COP

Résultats Cr (VI) - Atmosphère

N° GEH	Aspiration	Poste de travail	Effectif Fonction GEH	Débit moyen (mL/min)	Durée (min)	Volume (L)	C(Cr VI) Soluble (µg/m^3)	C(Cr VI) Insoluble (µg/m^3)	C(Cr VI) Totale (µg/m^3)
1	Individuelle	Electrobavurage et brossage	2	2055	214	439	**< 0,23**	**< 0,23**	**< 0,23**
2	Individuelle	Electrobavurage	1	2044	218	445	**< 0,22**	**< 0,22**	**< 0,22**
3	Individuelle	Electrobavurage Lavage Huilage	1	2032	206	418	**0,30**	**< 0,24**	**0,30**

Résultats Cr (VI) - Bain d'électrolytes

N° GEH	Poste de travail	C(Cr VI) (mg/L)
1	Electrobavurage et brossage	223
2	Electrobavurage	279
3	Electrobavurage Lavage Huilage	471

Discussion - conclusion

- Exposition par voie respiratoire
  - Postes 1 & 2 : Conc. atm. Cr(VI) en dessous du seuil de quantification
    - Exposition par inhalation non déterminée, voire faible
  - Poste 3 :
    - VLEP-8h ; 1 µg/m^3 : C = 30 % * VME
    - Toxicité aiguë par inhalation : risque d'allergie
    - Toxicité chronique par inhalation
    - Risque cancérogène
- Exposition par voie cutanée
  - Postes 1,2 & 3: Conc. vol. Cr(VI) = 223 à 471 mg/L
    - Toxicité aiguë par voie cutanée : risque d'allergie
    - Toxicité chronique par voie cutanée
    - Le Cr(VI) traverse plus facilement la peau que le Cr(III).
    - Risque cancérogène
- Corrélation entre conc. atm. et conc. vol. du bain
  - Poste 3 : Conc. les plus élevées
  - La conc. atm. pourrait dépendre de la conc. vol. du bain.

Discussion - conclusion

Cr(+VI) ⟵⟶ Cr(+III)

$$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \leftrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O;\quad E^0 = +1{,}21\ V\ (pH\ 1)$$

- pH
  - Acide (< 7) : favorise formation de Cr(III)
  - Alcalin (> 7) : favorise formation de Cr(VI)
  - L'électrolyse tend à augmenter le pH du bain bien que fixé à 7.
  - Acier avec C(Cr) > 5 % (m/m) ⇨ formation de chromate, càd Cr(VI)
  - Acier des pièces usinées : C(Cr) ≈ 20 % ⇨ formation de Cr(VI) +++
- Protections existantes :
  - Collectives :
    - Epurateur d'air avec filtre
    - Rideaux plastiques
  - Individuelles :
    - Gants en nitrile
- Aspiration individuelle
  - Recyclage permanent dans l'atelier
  - Note technique du 5 novembre 1990 (ventilation)
    - Recommande un rejet direct à l'extérieur
- Recommandations :
  - Renouveler les bains d'électrolytes 1x/semaine.
  - Raccorder à l'extérieur l'aspiration des électrobavureuses.
  - Installer les portes de protections optionnelles à la place des rideaux.
  - Port obligatoire des gants avec notice de poste affichée
  - Port obligatoire des lunettes de sécurité
  - Afficher les pictogrammes EPI sur machines et sensibiliser le personnel au risque chimique.
  - Contacter le fabricant concernant les concentrations de chrome VI dans les bains.
  - MdT : IBE chromurie (Chrome urinaire)

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \leftrightarrow Cr(OH)_2^+ + 6OH^-;\quad E^0 = -0{,}13\ V\ (pH\ 14)$$

Cr(+VI) ⟵⟶ Cr(+III)

Discussion - conclusion

- Manipulation acide nitrique
  - Porter des gants avec manchettes néoprène.
  - Porter des lunettes de sécurité.
  - Porter des vêtements de protection.
- Nitrate de sodium
  - Manipulation
    - Porter un masque FFP2 (formation de poussière).
    - Porter des gants (nitrile ou néoprène) et lunettes de sécurité.
    - Laver régulièrement les vêtements en contact (inflammables).
  - Stockage
    - Eviter l'exposition directe au soleil !
    - Conserver dans un local fermé, sec et frais.
    - Ne pas entreposer avec des acides.
- Déchet industriel spécial ou dangereux (DIS ou DID)
  - Filtre usagé de l'épurateur d'air
  - Boue
  - Respecter les précautions de manipulation.
  - Envoyer dans la filière du déchet.

Discussion - conclusion

- Poussières inhalables non spécifiques:
  - Poste 1 : 1 à 1,5 mg/m^3
  - Brosseuse : 3,0 mg/m^3
  - Poste 2 : 1,3 mg/m^3
  - Poste 3 : 0,5 mg/m^3
- Brosseuse :
  - Rejette des poussières dans l'atmosphère, vers postes 1 et 2
  - Conc. 3 à 6 fois supérieures / autres postes
  - Capot ouvert en façade
  - Installer une aspiration locale.
  - Etudier l'installation d'une porte à ouverture/fermeture automatique.
- Composition probable des poussières brosseuse/P1/P2 : inox
  - Chrome total 20 %
  - Nickel (cancérogène) 10%

Discussion - conclusion

- Confusion entre exposition chronique faible & risque faible
- Risque faible :
  - Ne s'applique pas aux CMR cat. 1 & 2
  - ACD :
    - INRS : C_{atm} < 30 % * VLEP-8h (2009)
    - UIC : C_{atm} < 10 % * VLEP-8h (2011)
    - Travailler-mieux.gouv.fr Q/R, 2 conditions :
      - « Les **quantités** présentent un **risque faible** pour la santé et la sécurité des travailleurs », mais « **le risque faible ne peut pas se déduire de la seule interprétation des résultats de prélèvements atmosphériques (voie respir.). »**

      +
      - « Les mesures de prévention prévues aux articles L. 4121-2 et R. 4412-11 du code du travail sont suffisantes pour réduire le risque au niveau le plus bas et aboutir à un risque faible. »
- Compléments d'étude possibles
  - Prélèvements atmosphériques d'ambiance (sans rideau)
  - Prélèvements surfaciques
    - Voir protocole CRAMIF, guide DTE 220 : valeur de réf. 2 µg / Cr sur main
    - Surface des mains et des avant-bras, tables de travail, poignées, personnel administratif...

ATTENTION:
En cas d'usinage d'aciers au chrome par électrolyte au Na NO_3, il peut se former du chromate (chrome VI - toxique). La formation dépend essentiellement du réglage du pH de l'électrolyte et de la teneur totale en chrome de l'acier.
Pour les aciers présentant une teneur en chrome pouvant atteindre 5 %, il ne se forme pas de chromate à une valeur pH ≤ 7. Afin d'empêcher dès le début la formation de chromate, il convient donc de régler la valeur pH sur 7 pour ces aciers. Pour les aciers > 5 % de chrome, la formation de chromate ne peut plus être empêchée.
Pour des raisons de sécurité, le chromate de tous les électrolytes au nitrate de sodium, avec lesquels des aciers alliés au chrome ont été usinés, doit être vérifié.
A cet effet, des bandes de test de chromate, test de chromate AQUAQUANT ou MICROQUANT de la maison Merck, Darmstadt, sont disponibles. En cas de résultat positif, il faut réagir à la formation de chromate. – Les prescriptions du règlement en vigueur concernant les matières dangereuses doivent être respectées -. Vous obtiendrez les instructions adéquates du fabricant.

Pour le réglage de la valeur pH, de l'acide nitrique sous forme diluée doit être utilisé.
- En cas de maniement d'acides, les mesures de protection générales doivent être observées -
- Utiliser un équipement de protection individuel:
- Gants de protection longs (résistants aux produits chimiques !)
- Lunettes de protection ou protection du visage
- Vêtements de protection

4.3 Réglage de la valeur pH de l'électrolyte

Le processus électrochimique fait augmenter la valeur pH. Le réglage automatique de la valeur pH compense cette augmentation par l'addition d'acide nitrique dilué de sorte que la valeur est réglée sur la valeur de consigne dès la moindre divergence.

- Réglage standard: Valeur de consigne PH 7,00 (neutre)

La valeur pH influe sur le résultat de travail lors du processus électrochimique et la filtration de l'électrolyte. La valeur réglée est importante pour la sécurité des personnes employées.

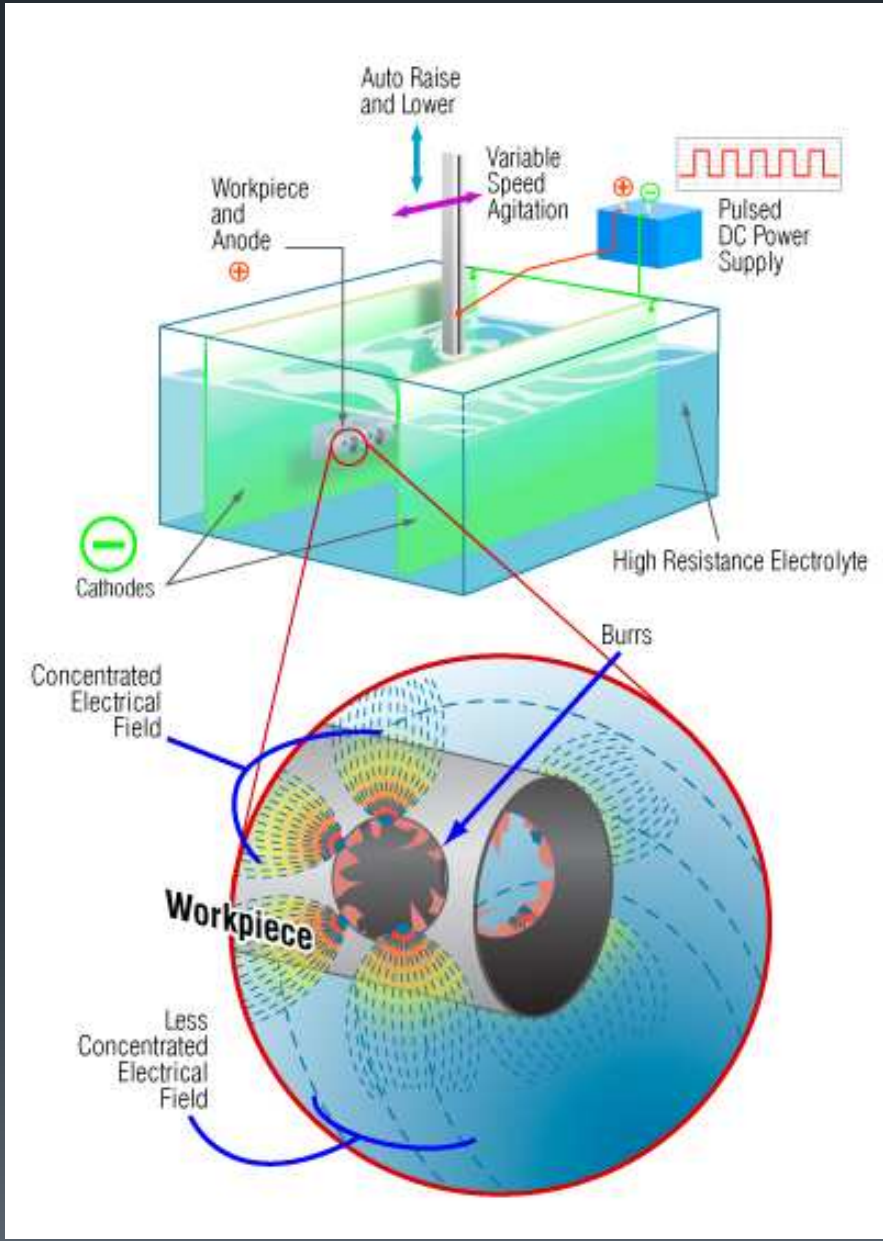
ATTENTION en cas d'usinage de matériaux alliés au chrome avec de l'électrolyte au Na NO_3 !!!
Il peut se former du chromate (chromate VI). En ce qui concerne l'acier d'une teneur en chrome pouvant atteindre 5 %, cette formation est empêchée par le réglage de la valeur pH sur ≤ 7.
En revanche, la formation de chromate ne peut pas être évitée pour les teneurs en chrome supérieures. C'est pourquoi il convient, pour des raisons de sécurité, de vérifier la teneur en chromate de tous les électrolytes au Na NO_3 avec lesquels des matériaux alliés au chrome ont été usinés. En cas de résultat positif, prendre des mesures adéquates. Dans ce cas, nous sommes à votre entière disposition pour vous conseiller.

6.0 Elimination de déchets

En cas d'exploitation conforme aux prescriptions du système d'ébavurage, seule la matière enlevée doit être considérée comme déchet. La séparation est effectuée par un filtre-presse à compartiments.

Le gâteau du filtre contient, outre les composants d'alliage du matériau usiné sous forme d'hydroxyde, des résidus de sel (nitrate de sodium = NaNO3) ainsi que des traces de nitrite (NO2). La teneur en sel peut être réduite en lavant le gâteau du filtre. Les filtres-presses sont équipés en conséquence. Le gâteau du filtre doit être généralement considéré comme déchet spécial qui doit être stocké ou éliminé conformément aux prescriptions régionales. Veuillez vous adresser aux institutions régionales compétentes.

Temps d'utilisation de l'électrolyte
Grâce au réglage constant de la valeur pH et à la filtration, le temps d'utilisation de l'électrolyte peut être considéré comme illimité. L'électrolyte peut devenir inutilisable à la suite d'entraînement de lubrifiants ou autres substances incompatibles avec l'électrolyte et doit alors être renouvelé (élimination en tant que déchet spécial !).


Auto Raise
and Lower
Variable
Speed
Agitation
Workpiece
and
Anode
Pulsed
DC Power
Supply
Cathodes
High Resistance Electrolyte
Burrs
Concentrated
Electrical
Field
Workpiece
Less
Concentrated
Electrical
Field